

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

United States Patent and Trademark  
Office  
(Box PCT)  
Crystal Plaza 2  
Washington, DC 20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 23 mars 1999 (23.03.99)	
Demande internationale no PCT/FR98/01514	Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 97075
Date du dépôt international (jour/mois/année) 10 juillet 1998 (10.07.98)	Date de priorité (jour/mois/année) 17 juillet 1997 (17.07.97)
Déposant  LANGLOIS, Bruno	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

10 février 1999 (10.02.99)

dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

\_\_\_\_\_

2. L'élection  a été faite

n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse  no de télecopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé  Diana Nissen  no de téléphone: (41-22) 338.83.38
--	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

09/4629959 T

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

REC'D	27 OCT 1999
WIPO	PCT

## RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 97075	<b>POUR SUITE A DONNER</b>	voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)
Demande internationale n° PCT/FR98/01514	Date du dépôt international (jour/mois/année) 10/07/1998	Date de priorité (jour/mois/année) 17/07/1997
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C09K7/02		
Déposant RHODIA CHIMIE et al.		
<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 7 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent feuilles.</p>		
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>I    <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport</li> <li>II   <input type="checkbox"/> Priorité</li> <li>III   <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle</li> <li>IV   <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention</li> <li>V    <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration</li> <li>VI   <input type="checkbox"/> Certains documents cités</li> <li>VII   <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale</li> <li>VIII   <input checked="" type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale</li> </ul>		

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 10/02/1999	Date d'achèvement du présent rapport <b>25.10.99</b>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international: Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Contet, F N° de téléphone +49 89 2399 8671



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR98/01514

**I. Base du rapport**

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initiallement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

**Description, pages:**

1-21                   version initiale

**Revendications, N°:**

1-21                   version initiale

**Dessins, feuilles:**

1/1                   version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

de la description,       pages :  
 des revendications,   n°s :  
 des dessins,           feuilles :

3.  Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR98/01514

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

**1. Déclaration**

Nouveauté	Oui : Revendications
	Non : Revendications 1-4,6-8,10,12,15
Activité inventive	Oui : Revendications 5, 9,11,13,14,16-21
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-21
	Non : Revendications

**2. Citations et explications**

**voir feuille séparée**

**VIII. Observations relatives à la demande internationale**

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

**voir feuille séparée**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Concernant le point V**

**Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

Il est fait référence aux documents suivants:

- D1: EP-A-0 765 939 (GETTY SCIENTIFIC DEVELOPMENT COMPANY) 2 avril 1997
- D2: WO-A-92/19753 (GETTY SCIENTIFIC DEVELOPMENT COMPANY) ( cité par la demanderesse)

**I- Nouveauté**

**1.1 :** La revendication 1 concerne un fluide, exempt de guar, comprenant de la gomme xanthane désacétylée, sous la forme polypentamère, en association avec au moins un composé augmentant la force ionique du milieu.

Les expressions " utilisable dans l'exploitation du pétrole" et "composé augmentant la force ionique du milieu" tentent de définir l'objet de l'invention par le résultat à atteindre, ce qui revient simplement à énoncer le problème fondamental que doit résoudre l'invention. En accord avec les exigences de l'article 6 PCT, ces expressions ne sont pas acceptables.

**1.2 :** Le document D1 décrit la préparation de gomme xanthane non-acétylée, sous la forme d'un polypentamère (page 4, lignes 43 - 45 et ex. 3, souche X1006). D'après la divulgation page 7, lignes 18 à 29, les propriétés de viscosité de solutions salines d'une gomme xanthane non-acétylée ou d'une gomme xanthane non pyruvylée sont conservées à température élevée.

Des solutions de ces polymères à une concentration de 50 à 3000 ppm sont utilisables dans le domaine de l'extraction du pétrole.

Plus précisément, l'exemple 7 et la fig. 3 démontrent que la viscosité d'une solution de gomme xanthane non acétylée (1000 ppm) dans une saumure de chlorure de sodium (50 000 ppm) est supérieure à celle de solutions obtenues avec des gommes xanthane commerciales désacétylées chimiquement ou non.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Des résultats identiques sont divulgués par le document D2, exemple 4 et fig. 6g; ex. 5, page 31, lignes 3 - 11; ex. 6, page 32, l. 4-8, exemple 13 et fig. 10.

L'objet des revendications 1-4, 6 ,7, et 15 est donc anticipé par ces documents.  
L'objet des revendications 8,10 et 12 n'est pas nouveau lorsque la teneur en additif est égal à 0% (p.ex. 0 % de réducteur de filtrat ou 0% d'agent fluidifiant)

1.3 : L'objet des autres revendications semble nouveau au vu de l'art antérieur disponible.

**II- Activité inventive:**

2.1 : Le problème que se propose de résoudre la présente demande consiste en la mise à la disposition du public de fluides utiles pour l'exploitation du pétrole pouvant être mis en oeuvre à des températures élevées, de l'ordre de 140 °C, sans modification des propriétés rhéologiques.

Comme il a été exposé au point 1.2, les documents D1 et D2 démontrent la supériorité du comportement rhéologique, dans un domaine de température allant de 25 à 80°C, de compositions aqueuses salines d'une gomme xanthane non acétylée par rapport à des compositions de gommes xanthane commerciales désacétylées chimiquement ou non.

Au vu de ces enseignements, la préparation de fluides de forages incluant ce type de gomme xanthane peut donc sembler une démarche technique normale pour l'homme de l'art. Toutefois le maintien du comportement rhéologique à des températures allant de 100 à 130°C (demande, ex. 1 à 4) n'était pas étudié dans l'art antérieur disponible puisque les mesures ont été réalisées à des températures ne dépassant pas 80°C.

En outre la comparaison des propriétés de réducteur de filtrat, avant et après vieillissement à 140°C, a été réalisée sur des fluides contenant des gommes xanthane désacétylées ou commerciales, seules ou avec un autre réducteur de filtrat (exemples 5 à 8). Les effets obtenus n'étaient pas suggérés de l'art antérieur.

Une activité inventive pourrait être alors reconnue à des compositions comprenant

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

une gomme non-acétylée obtenue par voie enzymatique et satisfaisant les exigences des articles 33(1) (2) et 6 PCT.

L'expression "gomme xanthane désacétylée" de la revendication 1 englobe les gommes xanthane obtenues après désacétylation chimique et celles non-acétylées obtenues par voie enzymatique. Or il ressort clairement de D1, fig. 3. ou D2, fig. 10, qu'une gomme désacétylée chimiquement ne présente pas le comportement rhéologique souhaité et est moins performante qu'une gomme commerciale acétylée.

Les exemples réalisés dans la demande incluent uniquement des gommes xanthane non-acétylées obtenues par voie enzymatique. On peut donc douter qu'une gomme désacétylée chimiquement puisse résoudre le problème posé. L'effet désiré n'ayant pas été démontré, une activité inventive ne peut donc pas être reconnue à des compositions comprenant une telle gomme.

### **III- Possibilité d'application industrielle**

Compositions utiles pour fluides de forage pouvant être mise en oeuvre à des températures élevées, de l'ordre de 140 °C, sans modification des propriétés rhéologiques.

#### **Concernant le point VIII**

#### **Observations relatives à la demande internationale**

La revendications 1 et 16 ne satisfont pas aux conditions requises à l'article 6 PCT, dans la mesure où l'objet pour lequel une protection est recherchée n'est pas clairement défini. Les revendications 1 et 16 tentent de définir cet objet par le résultat à atteindre, ce qui revient simplement à énoncer le problème fondamental que doit résoudre l'invention. Les caractéristiques techniques nécessaires pour parvenir à ce résultat et résoudre le problème doivent être ajoutées (cf. point V.1.1).

La revendication indépendante 1 n'est pas présentée en deux parties comme prévu par la règle 6.3 b) PCT, alors qu'une telle présentation semblerait

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

appropriée en l'espèce, les caractéristiques connues en combinaison de l'état de la technique (document D1 et D2, cf. point V 1.2) figurant dans un préambule (règle 6.3 b) i) PCT) et les caractéristiques restantes figurant dans une partie caractérisante (règle 6.3 b) ii) PCT).

La revendication 21 n'est pas claire, puisqu'il n'apparaît pas clairement en quoi le produit revendiqué, un réducteur de filtrat, se différencie de l'un de ses composants, c.a.d. "au moins un réducteur de filtrat".

En outre l'expression "réducteur de filtrat" utilisée dans les revendications 8 et 21 est vague et équivoque, et laisse un doute quant à la signification de la caractéristique technique à laquelle elle réfère. L'objet de ladite revendication n'est donc pas clairement défini (article 6 PCT).

La formulation "..entre 0 et 1%.." n'exclut pas les bornes de l'intervalle revendiqué.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

A.P

09/462995

Translation

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10

Applicant's or agent's file reference <b>R 97075</b>	<b>FOR FURTHER ACTION</b>	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. <b>PCT/FR98/01514</b>	International filing date ( <i>day/month/year</i> ) <b>10 July 1998 (10.07.1998)</b>	Priority date ( <i>day/month/year</i> ) <b>17 July 1997 (17.07.1997)</b>
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC <b>C09K 7/02</b>		
Applicant <b>RHODIA CHIMIE</b>		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 7 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I  Basis of the report
- II  Priority
- III  Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV  Lack of unity of invention
- V  Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI  Certain documents cited
- VII  Certain defects in the international application
- VIII  Certain observations on the international application

Date of submission of the demand <b>10 February 1999 (10.02.1999)</b>	Date of completion of this report <b>25 October 1999 (25.10.1999)</b>
Name and mailing address of the IPEA/EP European Patent Office D-80298 Munich, Germany Facsimile No. 49-89-2399-4465	Authorized officer Telephone No. 49-89-2399-0

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR98/01514

**I. Basis of the report**

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- the international application as originally filed.
- the description, pages 1-21, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- the claims, Nos. 1-21, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- the drawings, sheets/fig 1/1, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- the description, pages \_\_\_\_\_
- the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/FR 98/01514
--

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	YES
	Claims	<u>1-4, 6-8, 10, 12, 15</u> NO
Inventive step (IS)	Claims	<u>5, 9, 11, 13, 14, 16-21</u> YES
	Claims	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	<u>1-21</u> YES
	Claims	NO

## 2. Citations and explanations

Reference is made to the following documents:

D1: EP-A-0 765 939 (GETTY SCIENTIFIC DEVELOPMENT COMPANY) 2<sup>nd</sup> April 1997

D2: WO-A-92/19753 (GETTY SCIENTIFIC DEVELOPMENT COMPANY) (cited by the applicant)

### 1. **novelty**

1.1: Claim 1 concerns a guar-free fluid, comprising deacetylated xanthan gum, in polypentameric form, in combination with one or more compounds enhancing the ionic strength of the medium.

The expressions "usable in oil development" and "compound enhancing the ionic strength of the medium" attempt to define the subject matter of the invention in terms of the result to be achieved, which simply amounts to stating the basic problem to be solved by the invention. Under the requirements of PCT Article 6, these expressions are not acceptable.

1.2: Document D1 describes the preparation of non-acetylated xanthan gum, in polypentameric form (page

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

4, lines 43-45 and example 3, strain X1006).

According to the disclosure on page 7, lines 18 to 29, the viscosity properties of saline solutions of non-acetylated xanthan gum or non-pyruvylated xanthan gum are retained at high temperatures.

Solutions of these polymers at a concentration of 50 to 3000 ppm are usable in the field of oil extraction.

More precisely, example 7 and Figure 3 show that the viscosity of a non-acetylated xanthan gum solution (1000 ppm) in a sodium chloride brine (50 000 ppm) is higher than that of solutions obtained with commercial xanthan gums, whether chemically deacetylated or not.

Identical results are disclosed in document D2, example 4 and Figure 6 g; example 5, page 31, lines 3-11; example 6, page 32, lines 4-8, example 13 and Figure 10.

The subject matter of Claims 1-4, 6, 7 and 15 is therefore anticipated by said documents. The subject matter of Claims 8, 10 and 12 is not novel when the additive content is 0% (e.g., 0% fluid-loss additive or 0% fluidifier).

1.3: the subject matter of the other claims appears to be novel in the light of the available prior art.

## **II. Inventive step:**

2.1: The problem which the present application aims to solve is that of providing to the public fluids useful for oil development, which can be used at

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

high temperatures of around 140°C without any change in their rheological properties.

As mentioned in paragraph 1.2, documents D1 and D2 describe the improved rheological behaviour, in a temperature range of 25 to 80°C, of saline aqueous compositions of a non-acetylated xanthan gum in relation to commercial xanthan gum compositions, chemically deacetylated or not.

In the light of these teachings, the preparation of drilling fluids including this type of xanthan gum can therefore appear to be a standard measure of a person skilled in the art. However, the available prior art did not examine the possibility of retaining the rheological behaviour at temperatures of 100 to 130°C (application, examples 1 to 4), since the measurements were carried out at temperatures not exceeding 80°C.

Moreover, the comparison of the properties of the fluid-loss additive, before and after ageing at 140°C, had been carried out on fluids containing commercial or deacetylated xanthan gums, alone or with another fluid-loss additive (examples 5 to 8). The effects obtained were not suggested in the prior art.

An inventive step could therefore be recognised in compositions comprising a non-acetylated gum, obtained by enzymatic methods, which meets the requirements of PCT Article 33(1), (2) and (6).

The expression "deacetylated xanthan gum" in Claim 1 encompasses the xanthan gums obtained following chemical deacetylation and non-acetylated ones obtained by enzymatic methods. However, it is clear

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

from D1, Figure 3 or D2, Figure 10, that a chemically deacetylated gum does not have the desired rheological behaviour and that its performance is not as high as that of a commercial acetylated gum.

The examples given in the application only include non-acetylated xanthan gums obtained by enzymatic methods. It is therefore doubtful that a chemically deacetylated gum could solve the problem addressed. As the desired effect has not been shown, an inventive step cannot be recognised in compositions comprising such a gum.

### **III. Industrial applicability**

Compositions useful for drilling fluids which can be used at high temperatures of around 140°C without losing their rheological properties.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**VIII. Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Claims 1 and 16 do not meet the requirements of PCT Article 6, in so far as the subject matter of the claim for which protection is sought has not been clearly defined. Claims 1 and 16 attempt to define said subject in terms of the result to be achieved, which simply amounts to stating the basic problem which the invention aims to solve. The technical features required to achieve this result and to solve the problem should be added (cf. point V.1.1).

Independent Claim 1 has not been presented in the two-part form as per PCT Rule 6.3(b), when such a presentation would appear to be appropriate in the present circumstances, with the features known in combination from the prior art (documents D1 and D2, cf. point V.1.2) appearing in a preamble (PCT Rule 6.3(b)(i)) and the remaining features appearing in a characterising portion (PCT Rule 6.3(b)(ii)).

Claim 21 is unclear, since it is not clear what distinguishes the claimed product, a fluid-loss additive, from one of its components, i.e. "one or more fluid-loss additives".

Moreover, the expression "fluid-loss additive", used in Claims 8 and 21, is vague and ambiguous, and leaves the reader in doubt as to the meaning of the technical feature to which it refers. The subject matter of said Claim has therefore not been clearly defined (PCT Article 6).

The formulation "... 0 to 1%" does not exclude the limits of the claimed range.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

6601 37W 62

PCT

**INFORMATIONS RELATIVES AUX  
OFFICES ELUS QUI ONT REÇU  
NOTIFICATION DE LEUR ELECTION**

(règle 61.3 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

WATTREMEZ, Catherine  
 Rhodia Services  
 Direction de la Propriété  
 Industrielle  
 25, quai Paul Doumer  
 F-92408 Courbevoie Cedex  
 FRANCE

cn

Date d'expédition (jour/mois/année) 23 mars 1999 (23.03.99)		
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 97075	INFORMATION IMPORTANTE	
Demande internationale no PCT/FR98/01514	Date du dépôt international (jour/mois/année) 10 juillet 1998 (10.07.98)	Date de priorité (jour/mois/année) 17 juillet 1997 (17.07.97)
Déposant RHODIA CHIMIE etc		

1. Le déposant est informé que le Bureau international a, conformément à l'article 31.7), notifié à chacun des offices suivants son élection:

AP : GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW  
 EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE  
 National : AU, BG, BR, CA, CN, CZ, DE, GB, IL, JP, KP, KR, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SE, SK, US, VN

2. Les offices suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle ils sont notifiés de leur élection; la notification de leur élection leur sera envoyée par le Bureau international seulement à leur demande:

EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM  
 OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG  
 National : AL, AM, AT, AZ, BA, BB, BY, CH, CU, DK, EE, ES, FI, GE, GH, GM, HU, ID, IS, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MW, MX, PT, SD, SG, SI, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, YU, ZW

3. Il est rappelé au déposant qu'il doit aborder la "phase nationale" auprès de chacun des offices mentionnés ci-dessus **avant l'expiration d'un délai de 30 mois à compter de la date de priorité**. Pour ce faire, il doit payer la ou les taxes nationales et remettre, si elle est prescrite, une traduction de la demande internationale (article 39.1a) ainsi que, le cas échéant, une traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3b) et règle 74.1).

Certains offices ont fixé des délais supérieurs au délai mentionné ci-dessus. Pour des renseignements détaillés au sujet des délais applicables et des actes à accomplir à l'ouverture de la phase nationale auprès d'un office donné, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

L'ouverture de la phase régionale européenne est différée jusqu'à l'**expiration d'un délai de 31 mois à compter de la date de priorité** pour la totalité des Etats désignés aux fins de l'obtention d'un brevet européen.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé:  Diana Nissen
no de télécopieur (41-22) 740.14.35	no de téléphone (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**REST AVAILABLE COPY**

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

09 FEV. 1999

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

WATTREMEZ, Catherine  
 Rhodia Services  
 Direction de la Propriété  
 Industrielle  
 25, quai Paul Doumer  
 F-92408 Courbevoie Cedex  
 FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année)
28 janvier 1999 (28.01.99)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 97075		AVIS IMPORTANT	
Demande internationale no PCT/FR98/01514	Date du dépôt international (jour/mois/année) 10 juillet 1998 (10.07.98)	Date de priorité (jour/mois/année) 17 juillet 1997 (17.07.97)	
Déposant RHODIA CHIMIE etc			

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:

AU, BR, CA, CN, EP, IL, JP, KP, KR, US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:  
 AL, AM, AP, AT, AZ, BA, BB, BG, BY, CH, CU, CZ, DE, DK, EA, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU, ID, IS, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, OA, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW  
 La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).
3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le 28 janvier 1999 (28.01.99) sous le numéro WO 99/03948

**RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)**

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la **demande d'examen préliminaire international** doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

**RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))**

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse  no de télecopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé  J. Zahra  no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---

**BEST AVAILABLE COPY**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C09K 7/02, C08B 37/00</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/03948</b>  (43) Date de publication internationale: 28 janvier 1999 (28.01.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01514</p> <p>(22) Date de dépôt international: 10 juillet 1998 (10.07.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97/09087 17 juillet 1997 (17.07.97) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25. Quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p> <p>(72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (<i>US seulement</i>): LANGLOIS, Bruno [FR/FR]; 32, avenue Emile Zola, F-91700 Sainte Geneviève des Bois (FR).</p> <p>(74) Mandataire: WATTREMEZ, Catherine; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Publiée</b> Avec rapport de recherche internationale.</p>	

(54) Title: FLUIDS USEFUL FOR OIL MINING COMPRISING DE-ACETYLATED XANTHANE GUM AND AT LEAST ONE COMPOUND INCREASING THE MEDIUM IONIC STRENGTH

(54) Titre: FLUIDES UTILISABLES DANS L'EXPLOITATION DU PETROLE COMPRENANT DE LA GOMME XANTHANE DESACETYLEE ET AU MOINS UN COMPOSE AUGMENTANT LA FORCE IONIQUE DU MILIEU

**(57) Abstract**

The invention concerns guar-free fluids capable of being used in oil mining and containing de-acetylated xanthane gum in the form of a polypentamer, combined with at least one compound increasing the medium ionic strength. The invention also concerns the use, as filtrate reducer with improved properties, of de-acetylated xanthane gum, in the form of a polypentamer, combined with a compound increasing the medium ionic strength and a standard filtrate reducer.

**(57) Abrégé**

La présente invention a trait à des fluides utilisables dans l'exploitation du pétrole, exempts de guar et comprenant de la gomme xanthane désacétylée sous la forme d'un polypentamère, en association avec au moins un composé augmentant la force ionique du milieu. Elle a de même pour objet l'utilisation, en tant que réducteur de filtrat dont les propriétés sont améliorées, de gomme xanthane désacétylée, sous la forme d'un polypentamère, associée à un composé augmentant la force ionique du milieu et un réducteur de filtrat usuel.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YC	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**FLUIDES UTILISABLES DANS L'EXPLOITATION DU PETROLE COMPRENANT DE  
LA GOMME XANTHANE DESACETYLEE ET AU MOINS UN COMPOSE  
AUGMENTANT LA FORCE IONIQUE DU MILIEU**

5 La présente invention a trait aux fluides dont les applications se trouvent dans le domaine de l'extraction du pétrole, que ce soit pour les opérations de mise en place du puits, avec les opérations de forage, les opérations dites de "work-over", de complétiōn, que de l'exploitation proprement dite du gisement pétrolier.

10 Plus particulièrement, l'invention a trait à des fluides de forage pétroliers mis en oeuvre en présence d'eau et de boues.

Les opérations de forage consistent à creuser un trou au moyen d'un trépan en carbure de tungstène notamment, fixé à des tiges creuses vissées bout à bout. Le plus souvent, de la boue comprenant des additifs en solution aqueuse, est injectée dans le train de tiges. Cette boue remonte ensuite par le trou de sonde, extérieurement aux 15 tiges, et entraîne des éléments de roches détachés lors de l'opération de forage. Dans le même temps, la boue chargée des roches établit une contre pression qui consolide le trou. La boue est ensuite extraite du trou de forage pour être débarrassée des roches qu'elle contient avant d'être injectée à nouveau dans les tiges creuses de forage.

20 Dans de telles conditions de mise en oeuvre, il est essentiel que les additifs ajoutés à la boue confèrent à celle-ci un comportement rhéologique particulier. En effet, lorsqu'il est soumis à de très fortes contraintes de cisaillement et des températures élevées, ainsi que c'est le cas au niveau du trépan, le fluide doit avoir une viscosité suffisamment faible pour faciliter son évacuation vers l'extérieur des tiges creuses. Par contre, ce même fluide, chargé des roches, doit présenter une viscosité élevée afin de 25 maintenir en suspension les déblais entraînés lors du forage.

L'utilisation de polysaccharides à haut poids moléculaire, tels que la gomme xanthane par exemple, comme additif des boues ou fluides de forage, est bien connue afin de conférer au dit fluide le type de comportement rhéologique particulier décrit ci-dessus, et appelé rhéofluidifiant.

30 Cependant, si la gomme xanthane présente des avantages indéniables dans ce type d'application, ils restent néanmoins limités car les propriétés rhéologiques du fluide de forage se dégradent au cours du temps et ceci d'autant plus rapidement que la température à laquelle il est soumis avoisine ou dépasse 120°C. Or dans les opérations de forage pétrolier, c'est bien souvent que de telles températures sont atteintes. En 35 effet, l'échauffement de la boue provoqué par le mouvement du trépan est important. De plus, la profondeur du gisement et sa situation géographique ont aussi des conséquences importantes sur la température à laquelle est soumis le fluide. Ainsi on peut atteindre sans difficulté des températures au fond du puits de cet ordre de grandeur car la profondeur atteinte lors des opérations de forage est de l'ordre du

kilomètre, voire supérieure. En outre il existe des puits pour lesquels la température de la croûte terrestre présente déjà une température plus élevée qu'ailleurs (puits chauds), ce qui accentue encore l'effet de l'augmentation de la température du sous-sol avec la profondeur.

5 En cycle normal, l'effet provoqué par de telles températures n'est pas systématiquement rédhibitoire, en tout cas en début d'utilisation de l'additif, car la durée pendant laquelle le fluide se trouve à ces fortes températures est limitée. Cependant, il faut savoir qu'il n'est pas rare de devoir arrêter les opérations de forage pour ajouter des tiges ou pour effectuer un remplacement de l'un des outils, le trépan par exemple. Or  
10 dans un tel cas, le fluide de forage reste pendant une durée relativement longue dans des conditions de température élevée.

Lorsque le fluide est soumis à de telles températures, la viscosité de ce dernier se dégrade considérablement et bien souvent le rôle de suspension des déblais arrachés lors de l'opération de forage n'est plus maintenu. Ceci peut donc être l'une des causes  
15 d'un colmatage du puits par dépôt des roches au fond de ce dernier.

Dans le brevet américain US 5 591 699 est décrite l'association de gomme xanthane non acétylée avec du guar comme agent de suspension de déblais dans le puits de forage. Ce brevet met en évidence une synergie entre les deux constituants, qui fait que les quantités présentes en l'un et l'autres de ces éléments est faible.  
20 Cependant, l'association en question ne pourra garder ses propriétés de viscosité et d'aptitude à conserver les déblais en suspension lorsque la température sera supérieure à 100°C, ce qui est courant dans l'exploitation de puits pétrolifères, du fait, entre autres, de la grande sensibilité thermique du guar.

Le brevet US 3 729 460 décrit une composition épaississante obtenue par  
25 traitement d'une gomme xanthane avec une base. Le produit résultant, présentant une résistance thermique améliorée par rapport à la gomme xanthane initiale, peut être utilisé dans la récupération assistée du pétrole. Cependant, ainsi que cela est indiqué dans le texte de ce brevet, le polymère obtenu par le traitement avec la soude est modifié de manière substantielle par rapport à la structure de la gomme xanthane initiale  
30 et cause vraisemblablement une hydrolyse. En effet, comme cela est d'ailleurs clairement indiqué dans ledit brevet, il se produit une dépolymérisation partielle et une hydrolyse de la gomme xanthane.

Il est de même indiqué dans le brevet US 3 319 715, l'utilisation de gomme xanthane associée à un dihydroxyde de magnésium, en tant que réducteur de filtrat,  
35 stable à des températures de l'ordre de 120°C. Cependant, la gomme xanthane en question est très spécifique, car elle est en fait constituée d'un polymère acétylé comprenant 8 motifs, dans les proportions suivantes mannose/glucose/glucuronate, respectivement 3/3/2.

La présente invention a pour but de proposer une solution au problème de stabilité des propriétés rhéologiques du fluide à des températures élevées.

Ainsi, un objet de l'invention consiste en des fluides utilisables pour l'exploitation du pétrole, exempts de guar, et comprenant, en association, de la gomme xanthane désacétylée, sous la forme d'un polypentamère, et au moins un composé augmentant la force ionique du milieu.

Il a en effet été trouvé de façon tout à fait inattendue, que la gomme xanthane désacétylée, lorsqu'elle entre dans la composition de tels fluides, en association avec au moins un composé précité, plus particulièrement un sel d'acide minéral ou éventuellement organique, permet de conférer au système une stabilité des propriétés rhéologiques à des températures pouvant être aussi élevées que 140°C.

Il est à noter que l'homme du métier ne pouvait s'attendre à avoir de tels résultats.

Avant toute chose, il faut rappeler que la gomme xanthane standard, c'est-à-dire celle qui comprend des motifs acétyles et pyruvyles, présente une température de transition voisine de 90°C à la concentration de 0,3 % dans de l'eau distillée. Il est précisé que par température de transition, on parle d'une température transconformationnelle c'est-à-dire la température à laquelle le polymère en solution passe d'une conformation ordonnée à une conformation désordonnée. Ce changement de conformation est parfaitement réversible et n'affecte pas la masse moléculaire de ladite gomme. Cependant, si le fluide comprenant la gomme xanthane est mis en oeuvre à une température supérieure à celle de transition dudit polymère, les propriétés rhéologiques de ce fluide sont fortement modifiées, et l'on constate alors une chute brutale de la viscosité, indésirable dans l'application visée. Ainsi, dans la pratique, l'homme du métier recherche une température de transition la plus élevée possible pour s'affranchir de ce handicap.

Si l'on utilise, comme éléments constitutifs du fluide, une association de gomme xanthane standard et de sels, comme le chlorure de sodium par exemple, on remarque que l'on peut augmenter la température de transition de la gomme xanthane jusqu'à des valeurs aussi élevées que 140°C. Malheureusement, l'aspect bénéfique de cette association est limité par l'apparition de phénomènes supplémentaires liés à la dégradation thermique de la gomme xanthane. En effet, lorsque l'on maintient le fluide à des températures élevées, des phénomènes de dépolymérisation se produisent qui diminuent la masse du polymère et modifient les propriétés rhéologiques du fluide.

Une façon de compenser ce problème est d'introduire régulièrement de la gomme xanthane. Cependant, quand la température d'utilisation du fluide dépasse la température de transition du polymère, occasionnant, par voie de conséquence, une perte des propriétés rhéologiques du fluide, les phénomènes de dégradation s'amplifient rendant très difficile, voire quasiment impossible toute utilisation, même par addition de gomme xanthane.

Dans le cas de la gomme xanthane désacétylée, lorsque celle-ci est employée seule à la concentration de 0,3% dans l'eau distillée, la température de transition est voisine de 60°C. Ainsi une telle température de transition présente un désavantage par rapport à la gomme xanthane standard, puisque les pertes de viscosité brutales 5 indésirables se produisent à une température plus faible que pour la gomme xanthane standard, réduisant alors le domaine d'utilisation de la gomme.

Comme on peut le constater, ces résultats ne conduisaient pas l'homme de l'art à choisir la gomme xanthane désacétylée, dans le but de préparer des fluides de forage stables à des températures élevées.

Or, on a remarqué de façon totalement inattendue qu'il existait un effet de synergie entre la gomme xanthane désacétylée et les sels. En effet, dans ces conditions, à la même concentration de 0,3% et force ionique imposée par le sel, la température de transition est identique à celle de la gomme xanthane standard et non inférieure, comme dans le cas de l'eau distillée. Cet effet est d'autant plus intéressant 15 que la gomme xanthane désacétylée présente, en outre, une stabilité chimique très supérieure à la gomme xanthane standard, dans sa forme ordonnée. Par conséquent, cette gomme xanthane désacétylée est parfaitement stable en présence de sels à des températures où la gomme xanthane standard se dégrade.

Ainsi, l'association gomme xanthane désacétylée et sels selon la présente 20 invention permet d'obtenir un fluide de forage qui peut être mis en oeuvre à des températures élevées, de l'ordre de 140°C, sans qu'il soit nécessaire de compenser des pertes de propriétés rhéologiques par addition de quantités importantes de gomme xanthane, comme c'était le cas avec l'emploi de gomme xanthane standard.

De plus, on a constaté que la gomme xanthane désacétylée contrairement à la 25 gomme xanthane standard, développait davantage de viscosité dans sa forme désordonnée en présence de sel, ce qui permet à l'homme de métier de limiter les problèmes techniques rencontrés sur le terrain si les conditions de mise en oeuvre du fluide se font à des températures supérieures à la température de transition.

On a enfin remarqué, que d'une façon imprévue, la gomme xanthane désacétylée 30 associée à au moins un composé augmentant la force ionique du milieu, présentait aussi des caractéristiques de réducteur de filtrat améliorées. Il est rappelé que le rôle des réducteurs de filtrat est d'éviter la perte de fluide dans le puits par infiltration dans les roches.

Par ailleurs, on a trouvé de manière totalement surprenante que la gomme 35 xanthane désacétylée, associée à un sel et à un réducteur de filtrat classique, améliore de manière considérable, les propriétés de cette association. En effet, il existe tout d'abord un effet de synergie important entre la gomme xanthane et le réducteur de filtrat. Mais l'effet de synergie le plus caractéristique est mis en évidence lorsque la boue est testée à des températures élevées. Contrairement aux réducteurs de filtrat

classiques dont les propriétés sont fortement dégradées après un vieillissement à chaud, la boue comprenant de la gomme xanthane désacétylée, associée à un sel et à un autre réducteur de filtrat usuel dans le domaine, présente des propriétés de contrôle de filtrats encore améliorées par rapport aux boues n'ayant pas subi un tel traitement thermique.

5 Mais d'autres avantages et caractéristiques apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

La figure montre la variation de la viscosité, en fonction de la température, d'une boue conforme à l'invention et d'une boue comparative, comprenant de la gomme 10 xanthane standard.

Avant de décrire le fluide selon l'invention, il faut préciser que ce dernier est particulièrement approprié pour être utilisé en tant que fluide de forage.

Cependant ses propriétés rhéologiques, sa filtrabilité, sa compatibilité avec de nombreux composants, le rendent tout aussi convenable pour des applications 15 ultérieures au forage proprement dit et/ou des applications liées à l'exploitation même du gisement.

Ainsi, moyennant une adaptation de ses caractéristiques, comme notamment la viscosité, le fluide peut être employé pendant les opérations dites de "work-over". Il est de même possible d'utiliser le fluide, toujours après adaptation de ses caractéristiques 20 rhéologiques, notamment, pour la récupération assistée du pétrole.

Pour des raisons de simplification, dans la suite du texte ne sera mentionnée que l'application du fluide selon l'invention dans les opérations de forage, sachant que l'utilisation d'un tel fluide n'est pas limitée à cette seule application.

Comme cela a été mentionné auparavant, le fluide selon l'invention comprend de 25 la gomme xanthane désacétylée.

Dans le cadre de la présente invention, on utilise plus particulièrement une gomme xanthane désacétylée sous la forme d'un polypentamère.

Il est rappelé que la gomme xanthane standard est un hétéropolysaccharide anionique. Les unités répétitives du polymère sont un pentamère composé de cinq 30 sucres, soit deux motifs de glucose pour les unités répétées de la chaîne principale qui forme le squelette du polysaccharide, deux motifs de mannose, et un motif glucuronique pour les chaînes latérales. Généralement, cette structure de base est acétylée et pyruvylée avec des taux qui varient naturellement. Les groupements acétyles se rencontrent sur le premier mannose, ou mannose interne, en d'autres termes, celui qui 35 est lié à la chaîne principale par un glucose, et sur le dernier mannose ou mannose externe de la chaîne latérale. Sur le dernier mannose, on peut trouver également un groupement pyruvyle en lieu et place de l'acétyle.

Par gomme xanthane désacétylée, aux fins de la présente invention, on entend une gomme xanthane de laquelle on a ôté au moins une partie des groupements

acétyles. On entend couvrir aussi, par ce terme, une gomme xanthane présentant une teneur en groupements acétyles plus faible que celle obtenue pour la gomme xanthane standard, du fait de caractéristiques génétiques particulières introduites dans le micro-organisme ; caractéristiques qui ont pour résultat la synthèse directe d'un polysaccharide présentant un taux en groupements acétyles plus faible.

Selon un mode particulièrement avantageux de la présente invention, le polysaccharide entrant dans la composition du fluide a un taux d'acétyle inférieur à 3%; plus particulièrement compris entre 0 et 3 %, et de préférence compris entre 0 et 2%.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux et préféré, de la 10 présente invention, on met en oeuvre un polymère ne comprenant plus ou pas de motifs acétyles, selon que ladite gomme xanthane est respectivement, obtenue par voie chimique ou enzymatique, ou issue de modification génétique de la souche.

En ce qui concerne le motif pyruvylé, il est à noter que celui-ci peut ou non être 15 présent dans la structure du polymère. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on met en oeuvre une gomme xanthane désacétylée au sens indiqué précédemment, contenant encore le motif pyruvylé.

Il est entendu que le polysaccharide peut se trouver sous la forme d'un mélange ou se trouver sous une forme unique.

D'une manière préférée, le polysaccharide (ou la gomme xanthane) est sous la 20 forme d'un polymère unique et non d'un mélange de plusieurs formes.

La gomme xanthane désacétylée est un polysaccharide connu de l'homme de l'art, qui peut être obtenu par diverses voies, consistant soit à modifier la gomme xanthane standard par voie chimique ou enzymatique, soit à modifier génétiquement la souche produisant le polysaccharide.

25 On rappelle tout d'abord que la gomme xanthane est obtenue par fermentation de micro-organismes du genre *Xanthomonas*, et plus particulièrement par fermentation de micro-organismes choisis parmi les espèces suivantes : *Xanthomonas Campestris*, *Xanthomonas Carotae*, *Xanthomonas Begoniae*, *Xanthomonas Hederae*, *Xanthomonas Incanae*, *Xanthomonas Malvacearum*, *Xanthomonas Papavericola*, *Xanthomonas Phaseoli*, *Xanthomonas Pisi*, *Xanthomonas Vasculorum*, *Xanthomonas Vesicatoria*, *Xanthomonas Vitians*, *Xanthomonas Pelargonii*. On met plus particulièrement en oeuvre 30 un micro-organisme *Xanthomonas Campestris*.

Brièvement, il est rappelé que la synthèse de gomme xanthane a lieu par fermentation en milieu aérobie, en inoculant le micro-organisme dans un milieu de culture comprenant, entre autres, des composés carbohydrate tels que le glucose, l'amidon soluble, seuls ou en mélange. Ces composés peuvent se trouver sous une forme raffinée ou brute.

La fermentation a lieu généralement à une température voisine de la température ambiante, bien que des températures plus élevées ne soient pas exclues.

Le polysaccharide obtenu est ensuite séparé du milieu de fermentation par centrifugation ou par filtration. On peut ensuite mettre en oeuvre, éventuellement, une étape de purification. En règle générale, et si elle est réalisée, la purification a lieu par précipitation dans un composé approprié comme le méthanol, l'éthanol, l'acétone, entre 5 autres.

La désacétylation du polysaccharide obtenu, peut être réalisée en mettant en oeuvre des voies chimiques, enzymatiques, ou génétiques.

Selon une première variante, on modifie chimiquement la gomme xanthane produite en éliminant l'acétyle ou les acétyles qu'elle comprend.

10 Cette opération a lieu en général en mettant en contact le polysaccharide avec une base. Le polysaccharide traité peut être brut ou purifié.

Parmi les bases susceptibles d'être employées, on peut citer tout particulièrement l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, éventuellement en présence de chlorure de potassium, l'ammoniaque.

15 Le pH de la phase aqueuse est compris entre 9 et 12.

L'opération peut avoir lieu sous atmosphère inerte, comme l'azote, ou sous air. Plus particulièrement, on effectue la réaction sous un flux gazeux.

La désacétylation peut avoir lieu à température ambiante ou bien à une température supérieure à la température ambiante de manière à accélérer la réaction.

20 Par exemple, des températures de l'ordre de 100 et 150°C peuvent parfaitement convenir.

La réaction est mise en oeuvre pendant une durée comprise entre plusieurs minutes à 2 heures ou plus.

Il est à noter que la durée de la réaction dépend de la valeur du pH et de la 25 température auxquelles le traitement est réalisé.

La réaction est contrôlée en mesurant la viscosité du moût, de manière à éviter toute dépolymérisation de la gomme xanthane. Ainsi, dès que celle-ci diminue, la réaction est stoppée.

Une fois la réaction achevée, on refroidit si nécessaire le milieu réactionnel puis on 30 ajoute un acide, tel que l'acide chlorhydrique, de manière à obtenir un pH pour la solution aqueuse comprenant le polysaccharide, compris entre 4 et 9, de préférence voisin de 7.

Le polysaccharide résultant peut être récupéré soit par précipitation dans un composé approprié comme notamment les alcools, les imines, les amines, des 35 composés comprenant des ammoniums quaternaires ou des cations polyvalents. On peut de même, et de façon avantageuse, sécher directement le polysaccharide obtenu.

Selon une autre variante, on peut modifier par voie enzymatique la gomme xanthane.

Une dernière variante possible consiste à mettre en oeuvre un micro-organisme modifié génétiquement de telle sorte qu'il produise la gomme xanthane non acétylée.

Pour cela, on pourra se reporter notamment à la demande WO 92/19753 décrivant diverses méthodes de traitement de souche dans le but d'obtenir des gommes xanthanes modifiées.

Plus particulièrement, la gomme xanthane employée comme constituant des fluides selon l'invention a été obtenue en mettant en oeuvre une souche modifiée génétiquement.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, on utilise de la gomme xanthane obtenue par fermentation d'une souche correspondant aux références X 1006 et X1910 de la demande de brevet internationale WO 92/19753 précitée, dans les conditions qui y sont décrites. De préférence, on met en oeuvre une gomme xanthane désacétylée obtenue par fermentation de la souche X1910 décrite dans la demande de brevet mentionnée auparavant.

La quantité de gomme xanthane désacétylée entrant dans la composition du fluide selon l'invention est plus particulièrement comprise entre 0,01 et 2 % par rapport au poids total de fluide.

Il est fait remarquer que de très bons résultats en exploitation de puits pétrolifères peuvent être obtenus en mettant en oeuvre des quantités de gomme xanthane désacétylée plus faibles que celles employées avec la gomme xanthane standard. En effet, la gomme xanthane désacétylée, en présence de sels, maintient davantage de viscosité lorsque la température du fluide est augmentée, que la gomme xanthane standard. On obtient donc, à isoconcentration, un niveau de viscosité du fluide au fond du puits, supérieur dans le cas de la présente invention.

La gomme xanthane désacétylée est employée en association avec au moins un composé augmentant la force ionique du milieu. Parmi les composés convenables, on peut citer plus particulièrement les sels d'acides minéraux et éventuellement organiques.

Il est précisé que les composés précités peuvent jouer un rôle supplémentaire dans le fluide de forage, en tant qu'alourdissement en tant qu'agent favorisant la précipitation d'ions particuliers ou encore en tant qu'agent limitant le gonflement de certaines roches. Ceci sera détaillé par la suite.

De préférence, on met en oeuvre des sels solubles, ou au moins partiellement solubles, dans le milieu.

Parmi les sels d'acides minéraux, on peut citer les halogénures de métaux alcalin ou alcalino-terreux, tels que le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le chlorure de césum, le chlorure de magnésium, le bromure de sodium, le bromure de potassium. On peut de même utiliser les sulfates, les carbonates, les bicarbonates, les silicates, les phosphates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, seuls ou en mélange. Parmi les sels

d'acides organiques, on peut mentionner tout spécialement les formiates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les acétates de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Selon une première variante avantageuse de l'invention, on utilise au moins un sel choisi parmi les halogénures, et plus particulièrement les chlorures de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Plus particulièrement on emploie des sels comme le chlorure de sodium, le chlorure de potassium.

Selon une seconde variante de la présente invention, on utilise au moins un sel choisi parmi les silicates, éventuellement associés aux sels cités pour la première variante. De préférence, on met en oeuvre des silicates de sodium, éventuellement associés. Plus particulièrement on met en oeuvre des silicates dont le rapport molaire  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  est voisin de 1 / 2.

Des fluides comprenant des silicates présentent l'avantage d'inhiber le gonflement des argiles présentes dans la formation, ce qui permet de limiter l'endommagement du puits. Les silicates ont aussi un effet sur la viscosité du fluide et peuvent contribuer à améliorer l'effet réducteur de filtrat.

La teneur en composé augmentant la force ionique du milieu est plus particulièrement comprise entre 5000 et 110000 parties par million

Même si l'on a remarqué que la gomme xanthane désacétylée présentait une aptitude certaine comme réducteur de filtrat, on ne sortirait toutefois pas du cadre de la présente invention en ajoutant un tel type de composé.

Tout au contraire, et cela représente l'une des caractéristiques totalement surprises de la présente invention, il est parfaitement avantageux d'associer la gomme xanthane désacétylée, à un réducteur de filtrat usuel dans le domaine. En effet, l'association de ces deux composés provoque une synergie qui est d'autant plus marquée que la boue comprenant ces deux composés a subi un vieillissement à chaud. En d'autres termes, les boues selon l'invention présentent des propriétés qui peuvent s'améliorer en cours d'utilisation, ce qui représente un résultat remarquable et parfaitement inattendu.

D'ailleurs, un autre objet de la présente invention est constitué par un réducteur de filtrat consistant en l'association de gomme xanthane désacétylée, d'au moins un composé augmentant la force ionique du milieu et d'au moins un réducteur de filtrat usuel dans le domaine.

Tout ce qui a été dit auparavant concernant la nature des composés augmentant la force ionique du milieu reste valable et ne sera pas repris dans cette partie de l'exposé.

Il est rappelé que les réducteurs de filtrats sont en règle générale, des composés présentant un poids moléculaire relativement faible. En conséquence, la contribution de

ces composés à la viscosité de la formulation est quasiment inexiste lorsque leur teneur reste faible.

A titre d'exemple de composés réducteur de filtrat (ou contrôle de filtrat), on peut citer sans intention de s'y limiter, les composés cellulaires, les polyacrylamides, les 5 polyacrylates de haut poids moléculaire, les succinoglycanes, l'amidon natif ou ses dérivés, le charbon. Parmi les composés cellulaires, les celluloses non modifiées ou modifiées chimiquement comme les carboxyméthylcelluloses, les hydroxyéthylcelluloses, les carboxyéthylhydroxyéthylcelluloses sont des composés convenant comme réducteur de filtrat. Les celluloses modifiées à faible ou haut degré de 10 substitution peuvent être convenablement employées. Selon un mode de réalisation particulier, on n'emploie pas de guar.

La quantité de réducteur de filtrat dépend fortement de la nature des roches traversées. En outre, les teneurs ne doivent pas aller au-delà d'un seuil qui les rendraient pénalisantes pour la formulation. En effet, en règle générale, ces composés 15 présentent un profil rhéologique newtonien et non pas rhéofluidifiant. A titre indicatif, la quantité de réducteur de filtrat est habituellement comprise entre 0 et 1% par rapport au poids total du fluide.

Dans le cas présent de l'invention, on peut utiliser la gomme xanthane désacétylée en tant que réducteur de filtrat dans les mêmes quantités.

20 Les fluides de forage peuvent comprendre aussi des agents fluidifiants ou dispersants. Ainsi, peuvent entrer dans la composition des fluides de forages, des polyphosphates, des tannins, des lignosulfonates, des dérivés de lignine, des tourbes et lignites, des polyacrylates, des polynaphtalène sulfonates, seuls ou en mélange.

La quantité d'agent fluidifiant ou dispersant est variable. A titre indicatif, celle-ci est 25 comprise entre 0 et 1% par rapport au poids total du fluide.

Le fluide de forage selon l'invention peut comprendre en outre un capteur d'oxygène. Ce type d'additif a pour objet de piéger l'oxygène présent dans les boues de forages et qui peuvent entraîner une dégradation de certains additifs.

Parmi les produits de ce type, on peut citer par exemple les hydroxylamines, 30 l'hydrazine, les sulfites, les bisulfites, les hydrosulfites, les borohydrides.

Selon un mode de réalisation particulier, on utilise l'hydrazine comme capteur d'oxygène car elle n'entraîne pas la formation de précipités insolubles favorisant l'apparition de bouchons dans le puits. L'hydrazine peut se trouver sous une forme anhydre ou hydratée, sous forme de sels comme par exemples les chlorure, sulfate, ou 35 encore sous forme de carbohydrazide.

Généralement la teneur en additif de ce type varie entre 0 et 0,25%.

Le fluide de forage selon l'invention peut comprendre de plus, au moins un composé alourdissant et/ou au moins un colloïde minéral.

Les éléments alourdissants contribuent à maintenir une pression hydrostatique suffisante dans le puits et à maintenir en suspension les roches entraînées lors de l'opération de forage. De tels composés sont classiquement choisis parmi les sels solubles précédemment cités et les sels peu ou très peu solubles. Parmi les sels peu solubles, on peut citer sans intention de s'y limiter, les sulfates, silicates ou carbonates de métaux alcalino-terreux, comme le sulfate de baryum, le carbonate de calcium.

On peut de même utiliser des bromures de métaux alcalino-terreux ou de zinc tels que le bromure de potassium, le bromure de zinc. On peut aussi utiliser des oxydes ou sulfure ou sous arséniate de fer. On peut également utiliser le sulfate de strontium, voire dans certains cas de forte densité du Galene (sulfure de plomb).

Les colloïdes minéraux, qui sont des composés substantiellement insolubles dans les conditions d'utilisation du fluide selon l'invention, sont des agents modifiant la rhéologie du milieu et permettant de maintenir les déblais en suspension dans ce dernier. L'attapulgite, la baryte, la bentonite, seules ou en mélange, en sont les exemples les plus couramment utilisés. Il est à noter que si l'on met en oeuvre un fluide comprenant un colloïde minéral, ce dernier sera de préférence de l'attapulgite.

Les teneurs en alourdissants et en colloïdes minéraux dépendent de plusieurs facteurs qui ne sont pas uniquement techniques. En effet, si ces teneurs sont bien évidemment fixées en fonction de la nature des sols traversés, l'importance du coût engendré par l'usage de ces additifs est prise en compte (présence sur place ou non, coût, etc.).

Bien souvent, et toujours dans le but de minimiser les frais encourus, la préparation du fluide de forage est réalisée avec l'eau présente sur le site de forage. Ainsi, il n'est pas rare de se trouver en présence d'eau de formation (par opposition aux eaux de composition, c'est-à-dire aux eaux préparées dans un but particulier) chargées en sels, comme l'eau de mer, les eaux saumurées ou les eaux dures. Dans ce cas, la teneur en sels dans l'eau employée varie selon la provenance de celle-ci.

Il peut toutefois arriver que l'eau disponible soit de l'eau non ou peu chargée. Dans ce cas, il peut être approprié d'ajouter des sels, tels que des chlorures par exemple.

On peut également ajouter, si nécessaire, des sels minéraux pour favoriser la précipitation de certains ions, s'ils sont présents, et en particulier des ions divalents. On peut mentionner par exemple l'addition de carbonate de soude pour précipiter le calcium, ou le bicarbonate de soude pour précipiter la chaux, notamment lors de reforages dans le ciment. On peut encore citer l'addition de gypse ou de chlorure de calcium pour limiter le gonflement des argiles, l'addition d'hydroxyde de calcium, ou de chaux éteinte, pour débicarbonater des boues contaminées par du dioxyde de carbone.

La teneur en sels est là encore fonction des roches traversées et des eaux disponibles sur le site d'exploitation et l'on peut effectuer les opérations en présence de fluides saturés en sels.

Bien évidemment, le fluide de forage selon la présente invention peut comprendre 5 des additifs habituels de la classe des polysaccharides de haut poids moléculaire, comme le succinoglycane, le wellan, le gellan, utiles en tant que viscosants.

D'autres additifs classiques pour des applications concernant l'exploitation de gisements pétroliers peuvent entrer dans la composition du fluide. Ainsi, on peut mentionner les agents de transfert de radicaux libres, comme les alcools inférieurs, les 10 thiourées, l'hydroquinone ; les biocides, les agents chélatants, les tensioactifs, des antimousses, des agents anti-corrosion par exemple.

Ainsi que cela a été indiqué dans ce qui a précédé, le fluide selon la présente invention est particulièrement approprié pour être utilisé en tant que fluide de forage.

A ce sujet, tous les types de forage peuvent convenir, qu'ils soient verticaux, 15 horizontaux ou obliques, tels que ceux qui sont pratiqués sur les plates-formes offshore.

Il est à noter que grâce à ses propriétés (compatibilité avec de nombreux composés notamment) le fluide selon l'invention ne contamine pas le ciment lors des opérations de "work-over". Ces opérations consistent, une fois le forage du puits 20 terminé, à introduire un caisson métallique dans ce puits pour le consolider, puis à couler un ciment entre ce caisson et la paroi du puits.

En outre, moyennant une adaptation des caractéristiques dudit fluide (rhéologie, composition), on peut employer le fluide selon l'invention comme fluide espaceur, par exemple.

Le fluide selon l'invention, toujours après adaptation de sa composition et de ses 25 propriétés rhéologiques, peut de même être mis en oeuvre lors de l'exploitation même du gisement pétrolier, notamment dans la récupération assistée du pétrole. Ainsi, on peut l'employer comme fluide de stimulation, qui représente l'une des méthodes développées pour augmenter le rendement de l'exploitation d'un gisement de pétrole. 30 En effet, ce fluide est introduit dans un autre endroit du gisement et du fait de sa viscosité importante permet l'entraînement d'une quantité supplémentaire de pétrole augmentant ainsi le rendement de l'extraction.

Des exemples concrets mais non limitatifs de l'invention vont maintenant être 35 présentés.

**EXEMPLE 1**

Cet exemple a pour objet de montrer la perte relative (en pourcentage) de viscosité de la gomme xanthane standard (comparatif) et de la gomme xanthane désacétylée (selon

5 l'invention).

Les mesures sont réalisées avec des concentrations en gomme xanthane de 0,3 % dans l'eau de mer ASTM, entre 20°C et 120°C. Dans ce cas de figure, la conformation de la gomme xanthane est ordonnée.

10

Il est à noter que la gomme xanthane désacétylée est obtenue par fermentation de la souche X1910 décrite dans le brevet WO 92/19753.

15

La fermentation de la souche X1910 est réalisée dans les conditions classiques de fermentation des souche Xanthomonas Campestris. Plus particulièrement, la source de carbone est le glucose. La fermentation a lieu sous air, sous agitation, à une température comprise entre 27 et 30°C, à un pH compris entre 6,5 et 7,5.

Le polysaccharide est récupéré de manière classique.

20

Les résultats montrent que la gomme xanthane désacétylée, associée à un sel, conserve 15 à 20 % de viscosité en plus dans un intervalle de 100 à 120°C, que la gomme xanthane standard.

Il est par ailleurs à noter que dès 40°C, la gomme xanthane standard a déjà perdu 5 % de viscosité par rapport à la gomme xanthane désacétylée.

25

L'utilisation de la gomme xanthane désacétylée, conformément à la présente invention, permet donc d'améliorer la suspension des déblais au fond du puits et par conséquent d'améliorer d'autant le nettoyage du trou.

30

**EXEMPLE 2**

Cet exemple a pour but de mesurer l'évolution en fonction de la température, de la rhéologie de solutions salines comprenant d'une part de la gomme xanthane standard (comparatif) et d'autre part, comprenant de la gomme xanthane désacétylée.

35

Les solutions testées sont des solutions de gomme xanthane (0,3 %) dans de l'eau de mer ASTM, avant et après roulage 16 heures à 120°C.

Les vieillissement sont faits dans des cellules en inox munies d'une enveloppe en Téflon. Les cellules sont pressurisées à l'azote.

Les mesures de la rhéologie ont été effectuées selon les normes A.P.I. (bulletin 13D) au fann 35. La température de la mesure est de  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ , par lecture directe de la déviation du fil de torsion. Les vitesses de rotation sont 600, 300, 200, et 100  $\text{tr} \cdot \text{min}^{-1}$ .

5 Les résultats, mesurés à l'aide d'un Fann 35 (Baroid), sont rassemblés dans le tableau suivant :

<b>Référence de l'échantillon</b>	<b>AVANT ROULAGE A 120°</b>			
	600 tr/min	300 tr/min	200 tr/min	100 tr/min
Rhodopol 23P®(comparatif)	90	70	61	51
Gomme xanthane désacétylée (invention)	90	73	62	50

<b>Référence de l'échantillon</b>	<b>APRES ROULAGE à 120°</b>			
	600 tr/min	300 tr/min	200 tr/min	100 tr/min
Rhodopol 23P® (comparatif)	36	26	24	18
Gomme xanthane désacétylée (invention)	88	72	59	47

10

On constate, de façon inattendue, que dans sa forme ordonnée, la gomme xanthane désacétylée est parfaitement stable, tandis que la gomme xanthane standard se dégrade, ce qui modifie le comportement rhéologique de la solution.

15

### **EXAMPLE 3**

Le présent exemple a pour objectif de montrer l'évolution du profil de viscosité entre 30 - 115 °C. de boues comprenant de la bentonite, de l'eau de mer, et comprenant 20 un mélange de gomme xanthane et de cellulose polyanionique Drispac Regular, en tant que modificateur de rhéologie et contrôleur de filtrat, et alourdie à la barytine (densité 1,4).

La composition de la boue est la suivante :

<b>COMPOSE</b>	<b>Unité</b>	<b>Fluide A (comp.)</b>	<b>Fluide B (inv.)</b>
Slurry de bentonite 5 %	g	157,5	157,5
Eau de mer ASTM	g	140,3	140,3
Cellulose polyanionique (Drispac Regular ®)	g	0,5	0,5
Gomme xanthane standard (Rhodopol 23P®)	g	2,3	-
Gomme xanthane désacétylée (selon l'exemple 1)	g	-	2,3
NaHCO <sub>3</sub>	g	0,65	0,65
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	g	0,22	0,22
Dispersant : Polyacrylate 3500	g	0,75	0,75
Barytine	g	197,2	197,2

La bentonite est préhydratée 16 heures (Slurry à 5% dans l'eau) avant la préparation complète de la boue. La barytine est conforme aux spécifications A.P.I.

5 Les résultats se trouvent sur la figure.

D'après la figure, on constate que, malgré le fait que la température de transition soit la même pour les deux polymères (gomme xanthane standard et désacétylée), environ 118°C, la boue contenant de la gomme xanthane désacétylée selon l'invention, présente toutefois une variation de viscosité avec la température beaucoup plus faible.

10

Par ailleurs, le tableau ci-dessous montre que la variation de la viscosité avec la température est beaucoup plus faible dans le cas de la présente invention que dans le cas de boues formulées avec de la gomme xanthane standard :

<b>Variation de viscosité entre 30 et 115°C</b>	<b>Fluide A</b>	<b>Fluide B</b>
$\Delta\eta/\eta$ (%)	-24 %	-15 %

15 Les viscosités initiales des deux fluides, soit 229 mPa.s à 100s<sup>-1</sup> pour le fluide A et 234 mPa.s pour le fluide B, sont considérées comme identiques.

Au fond du trou où la température est la plus élevée, on constate une perte de près de 25% de la viscosité initiale de pompage avec un fluide à base de gomme xanthane standard , alors que cette perte est limitée à 15% pour le fluide formulé avec de la gomme désacétylée. Cette différence constitue un avantage important lors de la mise en oeuvre du fluide, notamment en ce qui concerne le nettoyage du puits ainsi que la rapidité de l'opération de forage.

**EXEMPLE 4**

Dans cet exemple, les viscosités relatives des fluides décrits dans l'exemple précédents sont mesurées.

5

Ainsi, les fluides A et B sont maintenus à 130°C pendant une heure sous cisaillement à  $100\text{s}^{-1}$ . On ramène ensuite la température de 130°C à 20°C à raison de 2°C/min et on détermine la différence de viscosité relative entre le fluide initialement porté à la température considérée, soit 30°C, et la viscosité du fluide après un séjour de 10 1 heure à 130°C à cette même température de 30°C.

Dans leur forme désordonnée, les deux gommes xanthane se dégradent ce qui se traduit par une perte des propriétés initiales de viscosité.

15

Le tableau ci-dessous indique la perte relative de viscosité après 1 heure à 130°C:

Variation de viscosité après le cycle	Fluide A	Fluide B
$\Delta\eta/\eta$ (%)	37 %	22 %

Les variations sont calculées à partir des viscosités apparente  $100\text{s}^{-1}$  à 30°C.

20

Cependant, le tableau montre aussi clairement que la gomme désacétylée associée à un sel, se dégrade moins que la gomme xanthane standard dans les mêmes conditions.

De ce fait, le fluide B selon l'invention permet de maintenir davantage de viscosité, avec pour conséquence que les ajouts de gomme xanthane pour maintenir constantes les propriétés du fluide de forage sont réduits.

25

**EXEMPLE 5**

Le présent exemple montre le profil rhéologique entre 20 et 140°C d'une boue salée au KCl, comprenant un mélange de gomme xanthane et de cellulose polyanionique, en tant que modificateur de rhéologie et contrôle de filtrat, du glycol et alourdie à la barytine.

La composition de la boue est la suivante :

Composé	Unité	Fluide C	Fluide D
Eau douce	litre	1	1
KCl	g	150	150
Cellulose polyanionique (Drispac Regular®)	g	1,4	1,4
Gomme xanthane standard (Rhodopol 23P®)	g	6,4	-
Gomme xanthane désacétylée (selon l'exemple 1)	g	-	6,4
NaHCO <sub>3</sub>	g	0,65	0,65
Glycol	ml	40	40
Barytine	g	560	560

La cellulose polyanionique est commercialisée par Drispac, la barytine est conforme aux normes A.P.I.

5 On constate que la température de transition du polymère est la même pour les deux polymères (gomme xanthane standard et désacétylée) soit 140°C.

Toutefois, la variation de viscosité avec entre 30 et 140°C, du fluide D selon la présente invention est moindre, ainsi que le montre le tableau ci-dessous :

10

Variation de viscosité :	Fluide C	Fluide D
$\Delta\eta/\eta$ (%)	-21 %	-10 %

Le fluide de forage selon l'invention permet donc de conserver le double de viscosité au fond du trou où la température est la plus élevée, ce qui permet d'améliorer l'efficacité de l'opération de nettoyage et donc augmente la vitesse d'avancement de l'outil.

#### EXAMPLE 6

20

Le présent exemple a pour objet la comparaison des propriétés de réducteur de filtrat des fluides comprenant de la gomme xanthane standard (comparatif) et de la gomme xanthane désacétylée (invention).

Les mesures sont tout d'abord faites sur les fluides C et D défini dans l'exemple précédent, à basse température et pour une pression de 7 bars selon la norme API 13I.

Les boues sont ensuite vieillies thermiquement à 140°C pendant 16 heures suivant le même protocole que dans l'exemple 3.

5

Les volumes de filtrat A.P.I. sont reportés dans la table ci-dessous :

1/ Volume de filtrat A.P.I. avant vieillissement :

Ref. fluide	Volume de filtrat à 7,5 min. (ml)	volume de filtrat à 30 min. (ml)	épaisseur du gâteau de filtration (mm)
FLUIDE C	4,1	7,9	≈ 1
FLUIDE D	3,5	7,3	≈ 1

10

2/ Volume de filtrat A.P.I. après vieillissement :

Ref. fluide	Volume de filtrat à 7,5 min. (ml)	volume de filtrat à 30 min. (ml)	épaisseur du gâteau de filtration (mm)
FLUIDE C	60	151	10
FLUIDE D	2,1	4,5	≈ 1

On constate que le fluide formulé avec de la gomme xanthane standard est complètement dégradé avec le traitement thermique ce qui ne permet plus de contrôler le filtrat et risque fortement d'endommager la formation.

En revanche le fluide formulé avec de la gomme xanthane désacétylée, parfaitement stable dans sa forme ordonnée, permet de conserver un excellent contrôle de filtrat avec la formation d'un gâteau compact. On limite ainsi de manière très importante, les risques d'endommagement et de coincement de la tige.

On observe également une synergie entre la cellulose polyanionique et la gomme xanthane désacétylée, ce qui permet d'obtenir un meilleur contrôle de filtrat après la préparation du fluide.

25

## EXAMPLE 7

Cet exemple a pour but de montrer l'effet de synergie sur les propriétés de contrôle de filtrat de la gomme xanthane désacétylée lorsqu'elle est combinée à un

réducteur de filtrat classique, ainsi que la supériorité d'une boue selon l'invention comparée à une boue formulée avec de la gomme xanthane standard.

Pour cela, trois boues ont été préparées, la première selon l'invention, la seconde ne comprenant que le réducteur de filtrat classique.

5

Les compositions des boues testées sont les suivantes :

Composé	Fluide E	Fluide F	Fluide G
Eau de ville	1 l	1 l	1 l
KCl	150 g	150 g	150 g
Cellulose polyanionique (Drispac ULV®)	15,4 g	15,4 g	15,4 g
Gomme xanthane standard (Rhodopol 23P®)	-	6,4 g	-
Gomme xanthane désacétylée (selon l'exemple 1)	6,4 g	-	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,65 g	0,65 g	0,65 g
Glycol	40 ml	40 ml	40 ml

La préparation a lieu de la manière suivante : on mélange l'eau et le KCl, puis on ajoute le réducteur de filtrat, on introduit ensuite, sous agitation, la gomme xanthane, et enfin le carbonate de sodium et le glycol.

Les boues sont traitées de la même manière que décrit dans l'exemple précédent.

15 1/ Volume de filtrat A.P.I. avant vieillissement :

Ref. fluide	Volume de filtrat à 7,5 min. (ml)	volume de filtrat à 30 min. (ml)	épaisseur du gâteau de filtration (mm)
FLUIDE E	5	8,5	≈ 1
FLUIDE F	4,5	7,5	≈ 1
FLUIDE G	20,5	25,2	≈ 1

2/ Volume de filtrat A.P.I. après vieillissement:

Ref. fluide	Volume de filtrat à 7,5 min. (ml)	volume de filtrat à 30 min. (ml)	épaisseur du gâteau de filtration (mm)
FLUIDE E	2,3	5,8	≈ 1
FLUIDE F	9	16	≈ 1
FLUIDE G	29,5	35	≈ 1

Ces résultats montrent que, avant vieillissement à chaud, la gomme xanthane 5 selon l'invention, associée à un réducteur de filtrat, de même que la gomme xanthane désacétylée associée à ce même réducteur de filtrat, donnent de bien meilleurs résultats que ce réducteur de filtrat seul.

Par contre, après roulage à chaud, on constate que la gomme xanthane 10 désacétylée, associée à un réducteur de filtrat, donne des résultats remarquables et totalement inattendus.

En effet, alors que les propriétés des boues des fluides F et G ont considérablement diminuées, les propriétés du fluide E selon l'invention n'a pas décrue, alors que ce résultat était attendu. Au contraire, les résultats ont été améliorés de façon 15 significative.

**EXEMPLE 8**

20 Cet exemple a pour but de montrer que l'effet de synergie de la gomme xanthane désacétylée existe avec un autre réducteur de filtrat.

On a testé les boues de compositions suivantes :

Composé	unité	Fluide H	Fluide I
Eau de ville	g	350	350
KCl	g	54	54
Cellulose polyanionique (Drispac Regular®)	g	1	1
Gomme xanthane désacétylée (selon l'exemple 1)	g	2	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	g	0.25	0.25
Glycol	ml	15	15

Les boues ont été testées de la même façon que pour les exemples 6 et 7.

Les résultats sont rassemblés ci-dessous :

5

1/ Volume de filtrat A.P.I. avant vieillissement :

Ref. fluide	Volume de filtrat à 7,5 min. (ml)	volume de filtrat à 30 min. (ml)	épaisseur du gâteau de filtration (mm)
FLUIDE H	12	16,5	≤ 1
FLUIDE I	140	170	≤ 1

2/ Volume de filtrat A.P.I. après vieillissement :

10

Ref. fluide	Volume de filtrat à 7,5 min. (ml)	volume de filtrat à 30 min. (ml)	épaisseur du gâteau de filtration (mm)
FLUIDE H	6	10,6	≤ 1
FLUIDE I	non mesurable	non mesurable	non mesurable

On constate que le fluide H selon l'invention présente avant vieillissement à chaud, de meilleures propriétés de contrôle de filtrat que le fluide I.

En outre, les propriétés de contrôle de filtrat du fluide H sont améliorées après 15 traitement thermique.

Par contre, celles du fluide I ont été totalement dégradées et aucune mesure de contrôle de filtrat n'a été possible.

## REVENDICATIONS

- 1/ Fluide utilisable dans l'exploitation du pétrole, exempt de guar, comprenant de la gomme xanthane désacétylée, sous la forme d'un polypentamère, en association avec au moins un composé augmentant la force ionique du milieu.
- 2/ Fluide selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend 0,01% à 2 % en gomme xanthane désacétylée.
- 3/ Fluide selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le composé augmentant la force ionique du milieu est choisi parmi les sels d'acides minéraux ou organiques, tels que les halogénures, les sulfates, les carbonates, les bicarbonates, les silicates, les phosphates, les formiates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les acétates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, seuls ou en mélange.
- 4/ Fluide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé augmentant la force ionique du milieu est choisi parmi les halogénures, et plus particulièrement les chlorures de métaux alcalins ou alcalino-terreux.
- 5/ Fluide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé augmentant la force ionique du milieu est choisi parmi les silicates, de préférence, les silicates de sodium.
- 6/ Fluide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en composé augmentant la force ionique du milieu est comprise entre 5000 et 110000 parties par million.
- 7/ Fluide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la gomme xanthane présente un taux d'acétyle inférieur à 3% de préférence compris entre 0 et 2%.
- 8/ Fluide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un réducteur de filtrat, avec une quantité comprise entre 0 et 1 % par rapport au poids total du fluide.
- 9/ Fluide selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le réducteur de filtrat est choisi parmi les composés cellulosiques, les polyacrylamides, les polyacrylates de

haut poids moléculaire, les succinoglycanes, l'amidon natif ou ses dérivés, le charbon, seuls ou en combinaison.

10/ Fluide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce  
5 qu'il comprend un agent fluidifiant ou dispersant avec une quantité comprise entre 0 et  
1 % par rapport au poids total du fluide.

11/ Fluide selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'agent fluidifiant ou  
dispersant est choisi parmi les polyphosphates, les tanins, les lignosulfonates, les  
10 dérivés de lignine, les tourbes, les lignites, les polyacrylates, les polynaphtalènes  
sulfonates, seuls ou en mélange.

12/ Fluide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce  
qu'il comprend un capteur d'oxygène avec une teneur comprise entre 0 et 0,25 % par  
15 rapport au poids total du fluide.

13/ Fluide selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend  
un composé alourdissant choisi parmi les sulfates, les carbonates, les silicates de  
métaux alcalino-terreux, les bromures de métaux alcalino-terreux ou de zinc, les oxydes  
20 de fer.

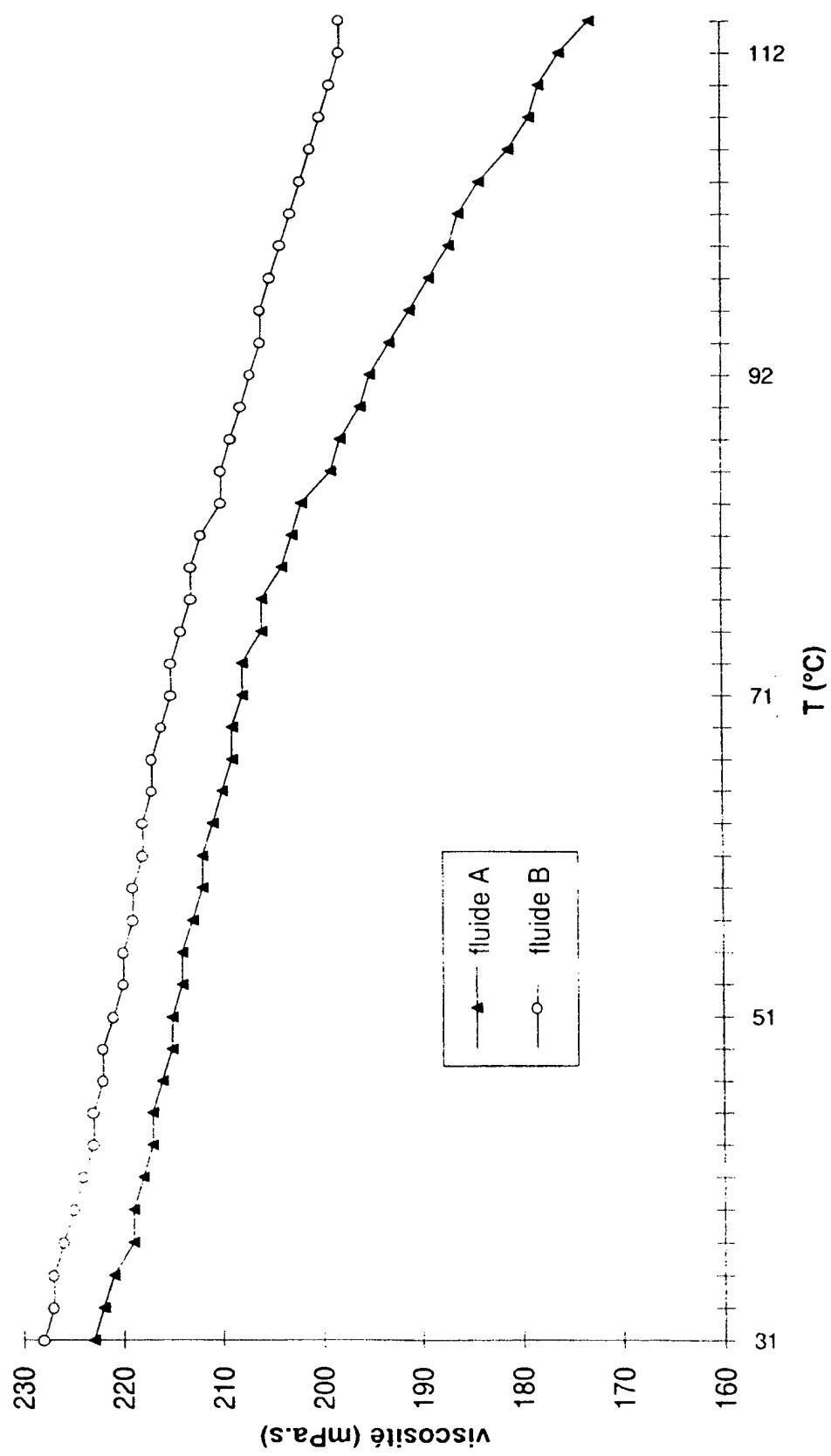
14/ Fluide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce  
qu'il comprend au moins un colloïde minéral, choisi parmi l'attapulgite, la baryte, la  
bentonite, seules ou en mélange.

25 15/ Fluide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce  
qu'il comprend de l'eau.

16/ Utilisation de gomme xanthane désacétylée, sous la forme d'un polypentamère, en  
30 association avec au moins un composé augmentant la force ionique du milieu comme  
réducteur de filtrat dans des fluides de forage pétrolier.

17/ Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le composé  
augmentant la force ionique du milieu est choisi parmi les halogénures, les sulfates, les  
35 carbonates, les bicarbonates, les silicates, les phosphates, les formiates de métaux  
alcalins ou alcalino-terreux, seuls ou en mélange.

- 18/ Utilisation selon l'une quelconque des revendications 16 à 17, caractérisée en ce que le composé augmentant la force ionique du milieu est choisi parmi les halogénures de métaux alcalins ou alcalino-terreux, seuls ou en mélange
- 5    19/ Utilisation selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisée en ce que la gomme xanthane désacétylée comprend en outre un réducteur de filtrat.
- 10    20/ Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le réducteur de filtrat est choisi parmi les composés cellulosaques, les polyacrylamides, les polyacrylates de haut poids moléculaire, les succinoglycanes, l'amidon natif ou ses dérivés, le charbon.
- 15    21/ Réducteur de filtrat pour fluide de forage pétrolier, caractérisé en ce qu'il comprend l'association de gomme xanthane désacétylée, sous la forme d'un polypentamère, d'au moins un composé augmentant la force ionique du milieu et d'au moins un réducteur de filtrat.



514 Rec'd PCT/PTO 14 JAN 2000

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. Appl. No.

PCT/FR 98/01514

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 C09K7/02 C08B37/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09K C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
Y	US 4 868 293 A (R.W.VANDERSLICE) 19 September 1989 see column 2, line 3 - line 9 see column 6, line 26 - line 55; example 6 ---	1,3,4, 15-18
Y	US 3 096 293 A (A.R.JEANES) 2 July 1963  see column 1, line 30 - line 42 see column 2, line 12 - line 25 ---	1,3,4, 15-18
Y	EP 0 765 939 A (GETTY SCIENTIFIC DEVELOPMENT COMPANY) 2 April 1997 see page 7, line 18 - line 29 ---	1,3,4, 15-18

Further documents are listed in the continuation of box C

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*'X' document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*'V' document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*'&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

15 September 1998

23/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office P B 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl.  
Fax (-31-70) 340-3016

Authorized officer

Boulon, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/FR 98/01514

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 186 803 A (T.C.MONDSHINE) 5 February 1980  see column 2, line 22 - line 47 see column 4, line 12 - line 49 see column 5, line 33 - column 7, line 3 ----	1,3,4,8, 9,11, 13-21
Y	GB 1 080 248 A (ESSO PRODUCTION RESEARCH COMPANY) 23 August 1967  see page 2, line 109 - page 3, line 33 see page 3, line 89 - page 4, line 75 ----	1,3,4,8, 9,11, 13-21
A	US 4 218 327 A (S.L.WELLINGTON) 19 August 1980 see the whole document -----	1,12

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 98/01514

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C09K7/02 C08B37/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C09K C08B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale : nom de la base de données et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 4 868 293 A (R.W.VANDERSLICE) 19 septembre 1989 voir colonne 2, ligne 3 - ligne 9 voir colonne 6, ligne 26 - ligne 55: exemple 6 ---	1,3,4, 15-18
Y	US 3 096 293 A (A.R.JEANES) 2 juillet 1963  voir colonne 1, ligne 30 - ligne 42 voir colonne 2, ligne 12 - ligne 25 ---	1,3,4, 15-18
Y	EP 0 765 939 A (GETTY SCIENTIFIC DEVELOPMENT COMPANY) 2 avril 1997 voir page 7, ligne 18 - ligne 29 ---	1,3,4, 15-18

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### Catégories spéciales de documents cités

- A document définissant l'état général de technique ou considéré comme particulièrement pertinent
- E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- C\* document pouvant lever un doute sur une revendication de priorité ou citer pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale telle qu'indiquée
- G\* document se référant à une divulgation orale à un usage à une exposition ou tous autres moyens
- P\* document publié avant la date de dépôt international mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et/ou appartenant pas à l'état de la technique pertinent mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- X\* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- V\* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- 18\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée:

15 septembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/09/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo n.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Boulon, A

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Demande Internationale No
PCT/FR 98/01514

**C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 4 186 803 A (T.C.MOND SHINE) 5 février 1980  voir colonne 2, ligne 22 - ligne 47 voir colonne 4, ligne 12 - ligne 49 voir colonne 5, ligne 33 - colonne 7, ligne 3  ---  GB 1 080 248 A (ESSO PRODUCTION RESEARCH COMPANY) 23 août 1967  voir page 2, ligne 109 - page 3, ligne 33 voir page 3, ligne 89 - page 4, ligne 75  ---  US 4 218 327 A (S.L.WELLINGTON) 19 août 1980 voir le document en entier  -----	1,3,4,8, 9,11, 13-21  1,3,4,8, 9,11, 13-21  1,12
A		

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Demande Internationale No

PCT/FR 98/01514

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
US 4868293 A	19-09-1989	US 4713449 A	CA 1247033 A, C	CA 1279180 A	15-12-1987 20-12-1988 22-01-1991
		DE 3686986 A	DK 372186 A	EP 0211288 A	26-11-1992 07-02-1987
		FI 863213 A, B,	JP 2520881 B	JP 62084102 A	25-02-1987 31-07-1996
		JP 2746560 B	JP 8239403 A	US 5102561 A	17-04-1987 06-05-1998 17-09-1996 07-04-1992
US 3096293 A	02-07-1963	AUCUN			
EP 765939 A	02-04-1997	AT 156190 T	CA 1339113 A	DE 3752096 D	15-08-1997 29-07-1997 04-09-1997
		DE 3752096 T	DE 3787026 A	DE 3787026 T	13-11-1997 16-09-1993 25-11-1993
		EP 0323952 A	EP 0511690 A	EP 0511690 A	19-07-1989 04-11-1992
		JP 2670256 B	JP 9176205 A	JP 2559437 B	29-10-1997 08-07-1997 04-12-1996
		JP 63503198 T	WO 8705939 A	JP 63503198 T	24-11-1988 08-10-1987
		US 5514791 A			07-05-1996
US 4186803 A	05-02-1980	US 4175042 A			20-11-1979
GB 1080248 A		AUCUN			
US 4218327 A	19-08-1980	CA 1070492 A	DE 2715026 A	GB 1518628 A	29-01-1980 13-10-1977 19-07-1978
		NL 7703635 A			07-10-1977

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Intern. Appl. No.

PCT/FR 98/01514

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4868293	A	19-09-1989	US 4713449 A		15-12-1987
			CA 1247033 A, C		20-12-1988
			CA 1279180 A		22-01-1991
			DE 3686986 A		26-11-1992
			DK 372186 A		07-02-1987
			EP 0211288 A		25-02-1987
			FI 863213 A, B,		07-02-1987
			JP 2520881 B		31-07-1996
			JP 62084102 A		17-04-1987
			JP 2746560 B		06-05-1998
			JP 8239403 A		17-09-1996
			US 5102561 A		07-04-1992
US 3096293	A	02-07-1963	NONE		
EP 765939	A	02-04-1997	AT 156190 T		15-08-1997
			CA 1339113 A		29-07-1997
			DE 3752096 D		04-09-1997
			DE 3752096 T		13-11-1997
			DE 3787026 A		16-09-1993
			DE 3787026 T		25-11-1993
			EP 0323952 A		19-07-1989
			EP 0511690 A		04-11-1992
			JP 2670256 B		29-10-1997
			JP 9176205 A		08-07-1997
			JP 2559437 B		04-12-1996
			JP 63503198 T		24-11-1988
			WO 8705939 A		08-10-1987
			US 5514791 A		07-05-1996
US 4186803	A	05-02-1980	US 4175042 A		20-11-1979
GB 1080248	A		NONE		
US 4218327	A	19-08-1980	CA 1070492 A		29-01-1980
			DE 2715026 A		13-10-1977
			GB 1518628 A		19-07-1978
			NL 7703635 A		07-10-1977

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**